

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-310425

(43)Date of publication of application : 06.11.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/30
B29C 55/02
B32B 27/18
C08J 7/04
// B29K 33:00
B29L 9:00
C08L101:00

(21)Application number : 2000-127534

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 27.04.2000

(72)Inventor : SHIBA YOSHITO
OKAMOTO MASASHI
ANADA ARIHIRO
ONISHI HAYAMI

(54) GAS BARRIER FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic resin film which can have high gas barrier properties even under high humidity.

SOLUTION: A gas barrier film forming a coating film comprising 100 pts.wt. polyacrylic acid and 0.1-100 pts.wt. crosslinking agent ingredient such as isocyanate compounds, melamine compounds, urea compounds, epoxy compounds, carboimide compounds and zirconium salt compounds is provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-310425
(P2001-310425A)

(43)公開日 平成13年11月6日(2001.11.6)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 0 0 6
B 2 9 C 55/02		B 2 9 C 55/02	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	Z 4 F 2 1 0
C 0 8 J 7/04	C E Z	C 0 8 J 7/04	C E Z P
// B 2 9 K 33:00		B 2 9 K 33:00	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-127534(P2000-127534)

(22)出願日 平成12年4月27日(2000.4.27)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 志波 賢人

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72)発明者 岡本 昌司

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

(72)発明者 穴田 有弘

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガスバリア性フィルム

(57)【要約】

【課題】 高湿度下でも高いガスバリア性を有することが
できる熱可塑性樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリアクリル酸100重量部、およびイ
ソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エ
ポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩
化合物などの架橋剤成分0.1～100重量部からなる
被膜を形成したガスバリア性フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアクリル酸100重量部と、架橋剤成分0.1～100重量部からなる被膜を基材フィルムの少なくとも一方の表面に形成したガスバリア性フィルム。

【請求項2】 架橋剤成分が、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物のうち少なくとも1種である請求項1記載のガスバリア性フィルム。

【請求項3】 20℃、85%RHにおける酸素透過係数が $1000\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ 以下である請求項1または2記載のガスバリア性フィルム。

【請求項4】 基材フィルムがナイロン6フィルムである請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項5】 基材フィルムがポリエチレンテレフタレートフィルムである請求項1～3のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【請求項6】 ポリアクリル酸100重量部と、架橋剤成分0.1～100重量部からなる水系溶液中に、ポリアクリル酸中のカルボキシル基に対して0.1～20当量%のアルカリ化合物を混合した水系コート剤を基材フィルムにコーティングした後、延伸、熱処理することにより得られた請求項1～5のいずれかに記載のガスバリア性フィルム。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は高湿度下でも優れたガスバリア性を有するガスバリア性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリアミド、ポリエステル等の熱可塑性樹脂フィルムは強度、透明性、成形性、ガスバリア性に優れていることから、包装材料として幅広い用途に使用されている。しかしながら、レトルト処理食品等の長期間の保存性が求められる用途に用いる場合には、さらに高度なガスバリア性が要求される。

【0003】ガスバリア性を改良するために、これらの熱可塑性樹脂フィルムの表面にポリ塩化ビニリデン(PVDC)を積層したフィルムが食品包装等に幅広く使用されてきたが、PVDCは焼却時に酸性ガス等の有機物質を発生するため、近年環境への関心が高まるとともに他材料への移行が強く望まれている。

【0004】PVDCに変わる材料として、ポリビニルアルコール(PVA)は有毒ガスの発生もなく、低湿度雰囲気下でのガスバリア性も高いが、湿度が高くなるにつれて急激にガスバリア性が低下し、水分を含む食品等の包装には用いることができない場合がある。

【0005】PVAの高湿度下でのガスバリア性の低下を改善したフィルムとして、ビニルアルコールとエチレ

ンの共重合体(EVOH)からなるフィルムが知られているが、高湿度下でのガスバリア性を実用レベルに維持するためにはエチレンの含有量をある程度高くする必要がある。また、EVOHをコーティング材料として用いる場合には有機溶媒または水と有機溶媒の混合溶媒を用いて溶解させることが必要であり、環境問題の観点からも望ましくなく、また有機溶媒の回収工程などを必要とするため、コスト高になるという問題がある。

【0006】PVAを架橋することにより耐水化する技術は従来から種々知られており、例えばマレイン酸単位を含有するポリマーがPVAや多糖類などの水酸基と反応して耐水化されることは広く知られている。例えば、特開平8-66991号公報には、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の25～50%部分中和物とPVAからなる層が優れた耐水性を有することが知られている。また、特開昭49-1649号公報にはPVAにアルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体を混合することによりPVAのフィルムを耐水化する方法が述べられている。

【0007】しかし、耐水化(すなわち非水溶化)とガスバリア性は異なる性質であり、一般的にポリマー分子を架橋することにより耐水化されるが、ガスバリア性は酸素等の比較的小さな分子の侵入や拡散を防ぐ性質であり、単にポリマーを架橋してもガスバリア性が得られるとは限らず、たとえば、エポキシ樹脂やフェノール樹脂などの三次元架橋性ポリマーはガスバリア性を有していない。

【0008】水溶性のポリマーからなる液状組成物をフィルムにコートし、高湿度下でも高いガスバリア性を発現させる方法として、PVAとポリアクリル酸またはポリメタクリル酸の部分中和物とからなる水溶液をフィルムにコートし熱処理することにより、両ポリマーをエステル結合により架橋する方法が提案されているが(特開10-237180号公報)、この方法ではエステル化を十分に進行させて、フィルムのガスバリア性を高めるためには高温で長時間の加熱が必要であり生産性に問題があり、また、高湿度下でのガスバリア性は不十分であった。また、高温で長時間反応させることによりフィルムが着色し、外観を損ねるため食品包装用には改善が必要である。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記のような問題を解決し、高湿度下でも優れたガスバリア性を有し、着色も少ないバリア性フィルムを提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の樹脂組成物からなる被膜を形成させることにより、上記の課題が解決できることを見出し本発明に到達した。すなわち本発明の要旨は、ポリアクリル酸

10

20

30

40

50

100重量部と、架橋剤成分0.1~100重量部からなる被膜を基材フィルムの少なくとも一方の表面に形成したガスバリア性フィルムにある。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0012】本発明において用いられる熱可塑性樹脂フィルムとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン46等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン樹脂またはそれらの混合物よりなるフィルムまたはそれらのフィルムの積層体が挙げられ、未延伸フィルムでも延伸フィルムでも良い。

【0013】フィルムを製造する方法としては、熱可塑性樹脂を押出機で加熱、熔融してTダイより押し出し、冷却ロールなどにより冷却固化させて未延伸フィルムを得るか、もしくは円形ダイより押し出して水冷あるいは空冷により固化させて未延伸フィルムを得る。延伸フィルムを製造する場合は、未延伸フィルムを一旦巻き取った後、または連続して同時2軸延伸法または逐次2軸延伸法により延伸する方法が好ましい。フィルム機械的特性や厚み均一性面からはTダイによるフラット式製膜法とテンター延伸法を組み合わせる方法が好ましい。

【0014】本発明において使用されるポリアクリル酸は、アクリル酸モノマーを溶液ラジカル重合などの公知の方法で重合することにより得られる。ポリアクリル酸の数平均分子量は特に限定されないが、2000~20000の範囲が好ましい。

【0015】ポリアクリル酸には本発明の効果を損なわない範囲で他のビニル化合物を少量共重合することもできる。他のビニル化合物としては、たとえば、メタクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、ギ酸ビニル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、スチレン、p-スチレンスルホン酸、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどの炭素数2~30のオレフィン類や、PVAの水酸基や架橋剤と反応する反応性基を有する化合物を挙げることができる。

【0016】本発明における、ガスバリア被膜を形成させるためのコーティング液を調製する際には、ポリアクリル酸中のカルボキシル基に対して0.1~20当量%のアルカリ化合物を加えることが好ましい。ポリアクリル酸は親水性が高くアルカリを添加しなくても水溶液にすることができるが、アルカリ化合物を添加することにより、得られるフィルムのガスバリア性が格段に向上する。アルカリ化合物としては、ポリアクリル酸中のカルボキシル基を中和できるものであればよく、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、水酸化アンモニウ

ム、有機水酸化アンモニウム化合物等が挙げられる。

【0017】本発明におけるガスバリア被膜は、ポリアクリル酸100重量部に対して、架橋剤成分0.1~100重量部、好ましくは0.3~70重量部、さらに好ましくは0.5~50重量部を配合した組成からなる。架橋剤の添加量が0.1重量部未満の場合には架橋反応が不十分となり、また、50重量部より多い場合にはガスバリア性がかえって低下するため好ましくない。本発明において用いられる架橋剤としては、自己架橋性を有する架橋剤でもよく、カルボキシル基と反応する官能基を分子内に複数個有する化合物または多価の配位座を持つ金属錯体等でもよい。このうち、イソシアネート化合物、メラミン化合物、尿素化合物、エポキシ化合物、カルボジイミド化合物、ジルコニウム塩化合物等が好ましく、エポキシ化合物と他の架橋剤成分を組み合わせることが特に好ましい。また、架橋反応を促進するために少量の触媒を添加することもできる。

【0018】コート液の調整方法としては、攪拌機を備えた溶解釜等を用いて公知の方法で行えばよい。この時、アルカリ化合物をポリアクリル酸の水溶液に加えておくことにより水溶液の安定性が向上する。

【0019】本発明における、ポリアクリル酸および架橋剤成分の混合物中に、パーミキュライトやモンモリロナイト、ヘクトライトなどの水膨潤性の層状無機化合物を少量添加することによって、得られるフィルムのガスバリア性をさらに向上させることができる。

【0020】本発明のガスバリア性フィルムは、ポリアクリル酸の混合溶液を作製し、これをフィルムの表面にコートした後、加熱乾燥することによって得られる。また、フィルムの表面にコートした後、予備乾燥した後、縦および横方向に延伸した後、加熱乾燥することによって二軸延伸ガスバリア性フィルムを効率的に生産することができる。ポリアクリル酸および架橋剤の溶解性を高める目的や、乾燥工程の短縮、溶液の安定性の改善などの目的により、水にアルコールや有機溶媒を少量添加することもできる。

【0021】本発明におけるガスバリア層の厚みは、フィルムのガスバリア性を十分高めるためには少なくとも0.1μmより厚くすることが望ましい。

【0022】また、ポリアクリル酸および架橋剤からなる混合溶液をフィルムにコートする際のポリマー濃度は、液の粘度や反応性、用いる装置の仕様によって適宜変更されるが、あまりに希薄な溶液ではガスバリア性を発現するのに十分な厚みの層をコートすることが困難となり、また、その後の乾燥工程において長時間を要するという問題を生じやすい。一方、溶液の濃度が高すぎると、混合操作や保存性などに問題を生じることがある。この様な観点から、ポリマー濃度は10~50重量%の範囲にすることが好ましい。

【0023】混合溶液をフィルムにコーティングする方

法は特に限定されないが、グラビアロールコーティング、リバースロールコーティング、ワイヤーバーコーティング等の通常の方法を用いることができる。延伸に先だってコーティングを行うには、まず未延伸フィルムにコーティングして乾燥した後、テンター式延伸機に供給してフィルムを走行方向と幅方向に同時に延伸（同時2軸延伸）、熱処理するか、あるいは、多段熱ロール等を用いてフィルムの走行方向に延伸を行った後にコーティングし、乾燥後、テンター式延伸機によって幅方向に延伸（逐次2軸延伸）してもよい。また、走行方向の延伸とテンターでの同時2軸延伸を組み合わせることも可能である。

【0024】本発明においては、ガスバリア層の架橋反応を促進させるために、温度120℃以上、好ましくは150℃以上の雰囲気中で熱処理することが好ましい。熱処理温度が低いと架橋反応を十分に進行させることができず、十分なガスバリア性を有するフィルムを得ることが困難になる。熱処理時間は、あまり短すぎると架橋反応を十分に進行させることができず、十分なガスバリア性を有するフィルムを得ることが困難になる。通常、1秒以上、好ましくは3秒以上がよい。

【0025】

【実施例】次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

(1) フィルムのガスバリア性

フィルムのガスバリア性は、基材フィルムの種類や厚み、およびコート層の厚みにより変化するため、コート層自体の酸素透過係数を評価した。酸素透過係数は、下記式より求めた。

$$1/QF = 1/QB + L/PC$$

ただし、QF：コートフィルムの酸素透過度（ $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ）

QB：熱可塑性樹脂フィルムの酸素透過度（ $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ）

PC：コート層の酸素透過係数（ $\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ ）

L：コート層厚み（ μm ）

したがって、コートフィルムの酸素透過度は、PCおよびLが分かれば上式より見積もることができる。酸素バリア性は、モコン社製酸素バリア測定器により20℃、相対湿度85%の雰囲気における酸素透過度を測定した。また、コート層の酸素透過係数は、モコン社製酸素バリア測定器によりコートフィルムの20℃、相対湿度85%の雰囲気における酸素透過度を測定し、Qcとした。一方、コートしていないフィルムの酸素透過度を測

定し、QBとした。次に、未コートフィルムとコートフィルムの平均厚みの差からコート厚みを求め、Lとした。以上の数値から前記式を用いてコート層の酸素透過係数を算出した。なお、厚み12 μm のPETフィルムの酸素透過度は900 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ とした。

【0026】実施例1

ポリアクリル酸（和光純薬工業社製、ポリアクリル酸25重量%水溶液、数平均分子量150000）を、ポリアクリル酸のカルボキシル基に対して10モル%の水酸化ナトリウムを含む水溶液で希釈し10重量%の水溶液とした。ポリアクリル酸の固形分100重量部に対して、イソシアネート化合物分散液（第一工業製薬社製、エラストロンBN-11）をイソシアネート化合物の重量が10重量部になるように添加し、攪拌してコート液を得た。このコート液を2軸延伸PETフィルム（ユニチカ社製エンブレットPET12、厚み12 μm ）上に乾燥後の塗膜厚みが約2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、100℃で2分間乾燥した後、200℃で5分間熱処理した。得られたコートフィルムの20℃、85%RHにおける酸素透過度は110 $\text{ml}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であり、コート層の酸素透過係数は238 $\text{ml} \cdot \mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$ であった。

【0027】比較例1

実施例1と同様の手順で架橋剤を加えないでコート液を調製した。このコート液を実施例1と同様にしてPETフィルムにコートし、乾燥、熱処理した。得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0028】実施例2～9、比較例2、3

架橋剤の種類及び添加量、中和度を表1に示したように変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0029】実施例10～12

架橋剤を表1に示すように、2種類を混合して使用した以外は実施例1と同様の操作を行った。得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0030】実施例13

実施例1で得られたコート液を二軸延伸ナイロンフィルム（ユニチカ社製エンブレム、厚み15 μm ）上に乾燥後の塗膜厚みが約2 μm になるようにメイヤーバーでコートし、100℃で2分間乾燥した後、200℃で5分間熱処理した。得られたフィルムの性能を表1に示す。

【0031】

【表1】

		コート剤				バリア性能	
		PAA 重量部	中和度(当 量%)	架橋剤		コート層 の厚み (μ m)	コートフィルムの酸 素透過度
				種類	添加量(重 量%)		
実施 例	1	100	10	イソシアート	10	1.9	200
	2	100	10	エポキシ	10	2.0	120
	3	100	10	アミン	5	2.0	160
	4	100	10	尿素	5	2.0	300
	5	100	10	カルボジイト	5	2.0	200
	6	100	10	シリコナ塩	1	2.0	210
	7	100	10	イソシアート	10	1.9	250
	8	100	10	イソシアート	30	2.0	240
	9	100	10	エポキシ	80	1.9	240
	10	100	10	エポキシ、イソシアート	10、10	1.9	65
	11	100	10	エポキシ、アミン	10、5	2.0	55
	12	100	10	イソシアート、アミン	10、5	1.8	110
	13	100	10	イソシアート	10	2.0	150
比 較 例	1	100	10	—	—	2.0	900
	2	100	10	イソシアート	120	2.0	710
	3	100	10	エポキシ	200	2.0	490

(注)

イソシアート：第一工業製薬社製 エラストロン BN-11

エポキシ：東京化成社製 ブタンジオールジグリシジルエーテル

アミン：三井サイテック社製 サイメル325

尿素：三井サイテック社製 UFR-65

カルボジイト：日清紡社製 カルボジライトE

シリコナ塩：第一希元素社製 ジルコソールAC-7 (炭酸ジルコニウムアンモニウム)

【0032】

【発明の効果】ポリアクリル酸または部分中和したポリ
アクリル酸、および架橋剤を特定の割合で混合したコー

ト剤からなる被膜を熱可塑性樹脂フィルムの表面に形成
することにより、高湿度下でも優れたガスバリア性を有
するフィルムが得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

B29L 9:00

C08L 101:00

識別記号

FI

B29L 9:00

C08L 101:00

テーマコード(参考)

(72)発明者 大西 早美

京都府宇治市宇治小桜23 ユニチカ株式会
社中央研究所内

Fターム(参考) 4F006 AA35 AA38 AB24 AB33 AB34
AB54 AB65 AB73 BA05 CA07
DA04
4F100 AK25B AK42A AK48A AT00A
BA02 CA02B CC01B EH46B
EJ37 EJ38A EJ41 GB15
JD02B JD03
4F210 AA21 AA24 AA29 AB03 AG01
QG01 QG15 QG18